Über die Hydrolyse reaktiver Cellulose-Färbungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

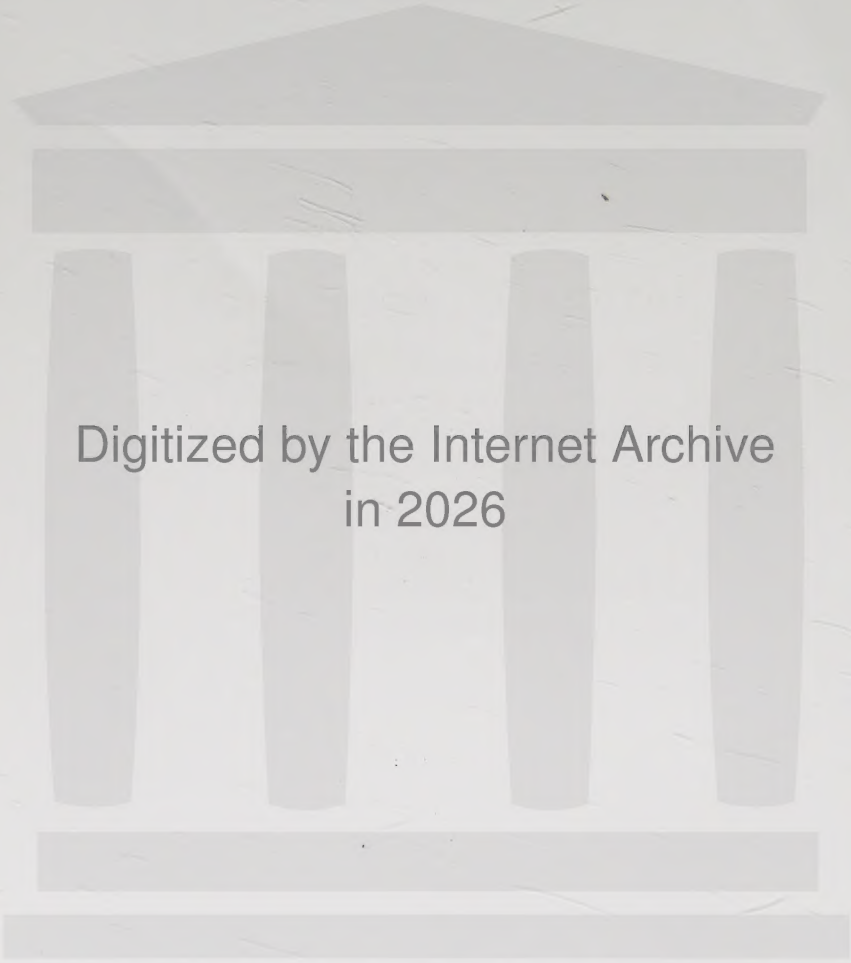
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

REINHARD CHRISTOPH SENN
aus Zofingen (AG)

1962

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0060

Über die Hydrolyse reaktiver Cellulose-Färbungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

REINHARD CHRISTOPH SENN
aus Zofingen (AG)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Proff. Dr. HCH. ZOLLINGER und Dr. R. WIZINGER.

Basel, den 20. Februar 1962.

Prof. Dr. M. EICHLER
Dekan

Herrn REINHARD CHRISTOPH SENN wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 20. Februar 1962 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 20. Februar 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Über die Hydrolyse reaktiver Cellulose-Färbungen*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XLVI,
Fasciculus tertius, 1963

Kinetik der Hydrolyse von Reaktivfärbungen auf Cellulose bei pH 2 bis pH 10

8. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen[2])

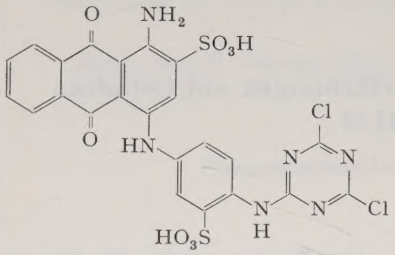
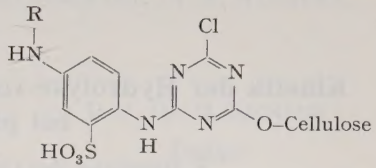
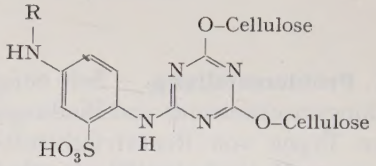
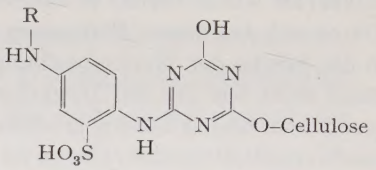
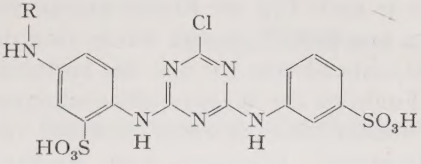
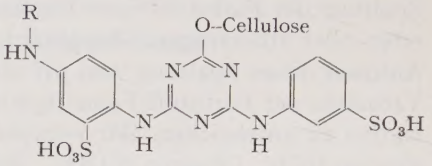
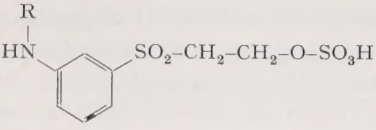
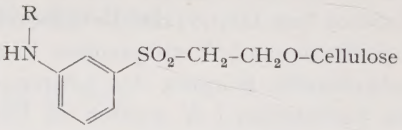
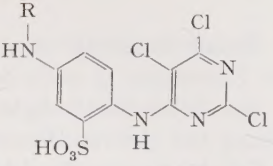
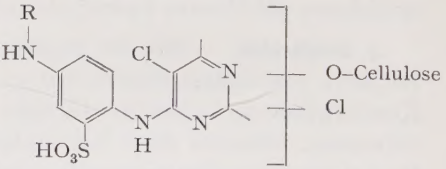
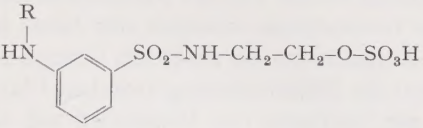
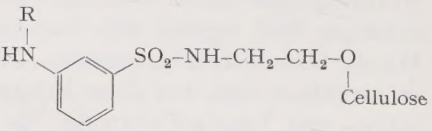
1. Problemstellung. – Seit einigen Jahren steht die Frage nach Bindungsart, Bindungsmechanismus und Bindungsstärke zwischen der Cellulose und den verschiedenen Typen von Reaktivfarbstoffen im Zentrum des Interesses der Farbstoffchemiker; sie wurde bereits in zahlreichen Publikationen behandelt.

Da es sich bei diesen Färbungen um echte homöopolare Verbindungen handelt, kann die Stärke der Wechselwirkung zwischen aufgezogenem Farbstoff und Fasermaterial nicht wie bei den Direktfarbstoffen anhand des Gleichgewichtes zwischen aufgezogenem und in Lösung gebliebenem Farbstoff bestimmt werden, sondern muss kinetisch ermittelt werden. Hierzu ist eine Möglichkeit gegeben bei der hydrolytischen Spaltung der Farbstoff-Faser-Bindung, welche je nach Typ der Reaktivgruppe von ester- oder ätherartigem Charakter ist. Da u.a. von BODE[3]) gezeigt wurde, dass das Ausmass dieser Spaltung vom pH abhängig ist, entschlossen wir uns, das kinetische Verhalten der Farbstoff-Faser-Hydrolyse als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration zu untersuchen. Wir verwendeten zu diesem Zweck je einen Farbstoff vom Procion-(ICI), Cibacron-(CIBA), Remazol-(HOECHST), Drimaren- bzw. Reakton-(SANDOZ bzw. GEIGY) und Levafix-(BAYER)-Typ, denen die in Tabelle 1 angegebenen Konstitutionen I–V entsprechen. Es handelt sich durchwegs um Derivate des gleichen farbgebenden Körpers, der 1-Amino-4-phenylamino-anthrachinon-2-sulfosäure. Aus den Farbstoffen I–V wurden die Färbungen A–G hergestellt, die wir dann bei verschiedenen pH-Werten hydrolysierten.

2. Methodik. – Bei der praktischen Anwendung der Reaktivfarbstoffe in der Färberei von Cellulosefasern hat es sich gezeigt, dass die Färbungen je nach der Konstitution der reaktiven Gruppe verschiedene Alkali- und Säure-Beständigkeit aufweisen. Obschon diese Eigenschaften der Reaktivbindung bei gleichbleibender Reaktivgruppe selbstverständlich auch vom farbgebenden Teil der Farbstoffmolekel abhängig sind, ergeben sich charakteristische Unterschiede zwischen den heute im Handel befindlichen Sortimenten, die auf die Konstitution der reaktiven Gruppe zurückzuführen sind. Auf dieser Erfahrung basiert die Differenzierung zwischen Vinylsulfon- und Triazin-Färbungen, die BODE[3]) als Nachweis von Remazolen auf der Faser vorgeschlagen hat.

[2]) 7. Mitteilung: O. A. STAMM, HCH. ZOLLINGER, H. ZÄHNER & E. GÄUMANN, Helv. *44*, 1123 (1961).
[3]) A. BODE, Melliand Textilber. *40*, 1304 (1959).

Tabelle 1. *Konstitution der Farbstoffe und Färbungen*[a])

	Farbstoffe	Färbungen	
		Typ	Reaktivverknüpfung
I		A	
		B	
		C	
II		D	
III		E	
IV		F	
V		G	

[a]) Mit Ausnahme der Formel des Farbstoffes I wurde bei allen Strukturen der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure-Rest durch R ersetzt. Der Typ V entspricht insofern nicht genau dem Prinzip der Levafix-Farbstoffe, als die Handelsfarbstoffe nur Schwefelsäureester-, aber keine Sulfo-Gruppen tragen.

Die Kinetik der Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen ist erstmals von BOHNERT & WEINGARTEN[4]), diejenige von Reaktivfärbungen auf Cellulose von ELÖD & NAKAHARA[5]) gemessen worden. ELÖD & NAKAHARA untersuchten Vinylsulfon- und Triazin-Färbungen in verdünnter Essigsäure. BOHNERT & WEINGARTEN untersuchten die Hydrolyse von Vinylsulfonfarbstoffen in Sodalösungen. Um zu Relativwerten der Hydrolysierbarkeit zu gelangen, behandelte BENZ[6]) Färbungen von 10 Farbstoffen mit gleichem farbgebendem Körper, aber verschiedener Reaktivgruppe einerseits 6 Stunden bei 95° in 2-proz. Sodalösung, andererseits bei 70° in einer Pufferlösung von pH 3, und bestimmte dann kolorimetrisch den abgelösten und den auf der Faser verbliebenen Farbstoff. Er stellte hierbei fest, dass bei alkalischer Behandlung die Dichlortriazinylfärbung wesentlich rascher hydrolysiert wird als die andern Typen.

Diese Arbeiten liessen es uns angezeigt erscheinen, die Abhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit einer Reihe von Färbungen mit Farbstoffen mit verschiedenen Reaktivgruppen, aber gleichem farbgebendem Körper in einem grösseren pH-Bereich unter Verwendung von definierten Puffersystemen (an Stelle der oben erwähnten, z.T. den technischen Verhältnissen angepassten Säure- bzw. Basenzusätzen) genau zu messen. Dabei gelangten wir zu neuen Ergebnissen.

Als Reaktionstemperatur wählten wir die Kochtemperatur (etwa 100°), denn nur bei erhöhter Temperatur sind die Hydrolysengeschwindigkeiten auch beim reaktionsträgsten der benutzten Farbstoffe im pH-Bereich der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit messbar. Ferner ist die Kochtemperatur am leichtesten konstant zu halten; ausserdem gewährleistet das Kochen am besten eine beständige Bewegung der Reaktionslösung, was bei Reaktionen in heterogenem System besonders wichtig ist.

Bei der Herstellung der Pufferlösungen wurden alle Substanzen vermieden, die mit dem Farbstoff reagieren können. Wie am Beispiel des Hydrazins gezeigt wurde[7]), können dabei unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Die Salzkonzentration wurde möglichst gering gewählt, um die Substantivität der Hydrolysate niedrig zu halten und damit ihre Diffusion aus der Faser heraus zu erleichtern. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wie BOHNERT & WEINGARTEN[4]) sowie RATTEE[8]) festgestellt haben, nicht allein vom pH abhängig; wegen des ionoiden Charakters der Reaktionspartner ist eine Abhängigkeit auch von der Ionenstärke des Reaktionsmediums zu erwarten (primäre und sekundäre Salzeffekte nach BRÖNSTED[9])). Aus diesem Grunde wählten wir für sämtliche Pufferlösungen die Ionenstärke 0,1.

Der Reaktionsverlauf wurde kolorimetrisch verfolgt; die Hydrolysenprodukte liessen sich grösstenteils chromatographisch identifizieren. Über die Zusammensetzung der Hydrolysate berichten wir an anderer Stelle[10]). Hier sei nur erwähnt, dass dabei neben dem normalen Hydrolysat bei den Färbungen E und F im sauren Bereich farbige Verbindungen isoliert wurden, die noch Oligomere der Glucose enthalten, und

---

[4]) E. BOHNERT & R. WEINGARTEN, Melliand Textilber. *40*, 1036 (1959).
[5]) E. ELÖD & Y. NAKAHARA, Melliand Textilber. *41*, 567 (1960).
[6]) J. BENZ, J. Soc. Dyers Col. *77*, 734 (1961).
[7]) T. P. NEVELL, J. Soc. Dyers Col. *77*, 158 (1961).
[8]) I. D. RATTEE, J. Soc. Dyers Col. *77*, 739 (1961), Diskussionsbeitrag zu BENZ[6]).
[9]) J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. *102*, 169 (1922), *115*, 337 (1925).
[10]) R. CH. SENN, O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, Melliand Textilber. *44*, 261 (1963).

dass bei den Färbungen A, B, C, D, F und G auch eine Spaltung zwischen Phenyl- und Triazin-, Pyrimidin- bzw. Äthanolamin-Rest erfolgt.

3. Resultate. – Etliche Autoren haben übereinstimmend festgestellt, dass die Reaktionen von Reaktivfarbstoffen mit Wasser, wasserlöslichen Modellsubstraten und Cellulose erster Ordnung in bezug auf den Farbstoff sind[4][11][12]. In einigen Fällen wurde dasselbe auch für die Hydrolyse von Färbungen beschrieben. So gilt für die alkalische Hydrolyse von Vinylsulfonfärbungen (Typ E), für die saure und die alkalische Hydrolyse von Mono- und Dichlortriazinylfärbungen vom Typ C und D sowie für die saure Hydrolyse von Dichlortriazinylfärbungen vom Typ A und B eine Reaktion erster Ordnung als gesichert[5]. Andererseits haben ELÖD & NAKAHARA[5] festgestellt, dass die alkalische Hydrolyse von Dichlortriazinylfärbungen vom Typ A und B nicht als eine Reaktion erster Ordnung verläuft.

Da Solvolysen derartiger Verbindungen in der Regel Reaktionen erster Ordnung in bezug auf die Farbstoff-Faser-Verbindung sind, stehen diese Resultate im Einklang mit der Theorie. Es ist nun aber bekannt, dass die verschiedenen Hydroxylgruppen der Cellulose bei der Veresterung und Verätherung ganz unterschiedliche Reaktionsfähigkeiten aufweisen[13] und dass Reaktivfarbstoffe an verschiedenen Stellen der Cellulose reagieren können[14]. Bei der Hydrolyse einer Färbung handelt es sich deshalb kinetisch um ein System von Simultanreaktionen verschiedener Ausgangsstoffe, von deren Umsetzungsprodukten eines, der abgespaltene Farbstoff, stets gleich ist. Dieses System gehorcht nur dann dem kinetischen Gesetz 1. Ordnung, wenn alle Simultanreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Wenn mehrere Reaktionen 1. Ordnung gleichzeitig verschieden rasch vor sich gehen und nur die Konzentration des gleichen Endproduktes gemessen werden kann, so ergibt sich bei der graphischen Darstellung der Endproduktskonzentration gegen die Zeit eine Kurve, deren Anfangsneigung der schnellsten Reaktion entspricht und die dann allmählich in eine Kurve übergeht, die parallel derjenigen der langsamsten Reaktion verläuft[15]. Im experimentellen Teil ist ein Reaktionsverlauf, der sich durch Überlagerung zweier verschiedener Reaktionen 1. Ordnung ergibt, dargestellt (Fig. 4).

Dass bei der alkalischen Hydrolyse von Färbungen des Typus A auch dann keine Reaktion 1. Ordnung festgestellt werden kann, wenn nur *eine* Art von Hydroxylgruppen reagiert hätte, kommt daher, dass bei dieser Färbung gemäss Schema (1) neben der direkten Hydrolyse (Geschwindigkeitskonstante k_A) eine Umwandlung in die Verbindungen B und C (Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C) erfolgt. Der Typ B seinerseits wandelt sich unter Hydrolysenbedingungen sicher nicht direkt, sondern über C (k'_B) in das Endhydrolysat um. Erst in der Verbindung C kann sich dann der Farbstoff vom Substrat ablösen (k'_C); es ist jedoch möglich, am Anfang der Reaktion die Hydrolysengeschwindigkeit der Verbindung A angenähert zu bestimmen, da auf Grund der Substituenteneinflüsse bei nucleophilen aromatischen (und heterocyclisch-aromatischen) Substitutionen zu erwarten ist, dass k_A grösser als k'_C ist: Das beim

[11] T. VICKERSTAFF, Amer. Dyest. Rep. *47*, 33 (1958); T. L. DAWSON, A. S. FERN & C. PRESTON, J. Soc. Dyers Col. *76*, 210 (1960).

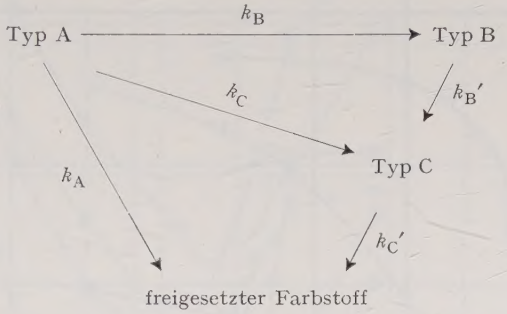
[12] H. ACKERMANN & P. DUSSY, Melliand Textilber. *42*, 1167 (1961); Helv. *45*, 1683 (1962).

[13] T. S. GARDNER & C. B. PURVES, J. Amer. chem. Soc. *64*, 1539 (1942).

[14] B. KRAZER & HCH. ZOLLINGER, Helv. *43*, 1513 (1960).

[15] Vgl. auch A. R. GAGNEUX, Diss. Universität Basel 1957, S. 85ff.

Typ A in *m*-Stellung zur reagierenden Triazin-O-Cellulose-Bindung stehende Chloratom erleichtert den nucleophilen Austausch des Restes –O-Cellulose durch –OH, während beim Typ C die an der entsprechenden Stelle befindliche OH-Gruppe (bzw. –NH–C=O-Gruppe der tautomeren Form) die Substitution erschwert. Die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse des Typs A ist deshalb grösser als die der Verbindung C: Sie entspricht der Summe des direkt und des über C (bzw. B und C) gebildeten Farbstoffes. Im Laufe der Reaktion verschwindet A; der dann gebildete Farbstoff stammt in zunehmendem Masse aus C.



(1)

Als Beleg hiefür dient Fig. 1, welche die Konzentration-Zeit-Kurven der sechs Färbungen A bis F bei pH 10,0 zeigt. Man erkennt leicht, dass der Typ A anfänglich rascher hydrolysiert wird als C, dass aber die Neigung der Kurve A später derjenigen der Kurve C entspricht.

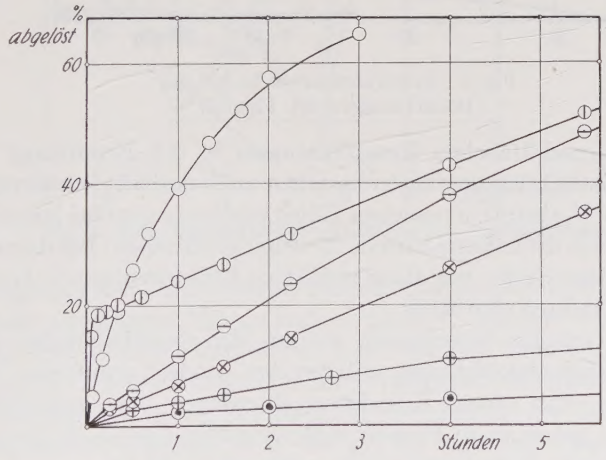


Fig. 1. *Hydrolysenkurven bei pH 10,0*
(Bezeichnung der Kurven vgl. Legende bei Figur 3)

Die Konzentration-Zeit-Kurven der Hydrolyse der Färbung A bei pH-Werten unterhalb 6,7 sind s-förmig (vgl. Fig. 2). Dies deutet – abgesehen von der hier kaum denkbaren Möglichkeit einer autokatalysierten Reaktion – auf eine Folge von zwei

Stufen mit Geschwindigkeiten gleicher Grössenordnung[16]): Neben der direkten Hydrolyse (Geschwindigkeitskonstante k_A in obigem Schema) ist offensichtlich die Umwegreaktion über Typ C hier wesentlich; dabei sind die Geschwindigkeitskonstanten k_C und k'_C bei der Säurekatalyse ungefähr gleich gross, während im alkalischen Bereich offenbar die Beziehung $k_A \geq k_C > k'_C$ gilt.

Auch bei der Hydrolyse der Färbung B ist keine einfache Reaktion 1. Ordnung zu erwarten, da die Geschwindigkeitskonstanten k'_B und k'_C vermutlich zumindestens unterhalb pH 9 von gleicher Grössenordnung sind.

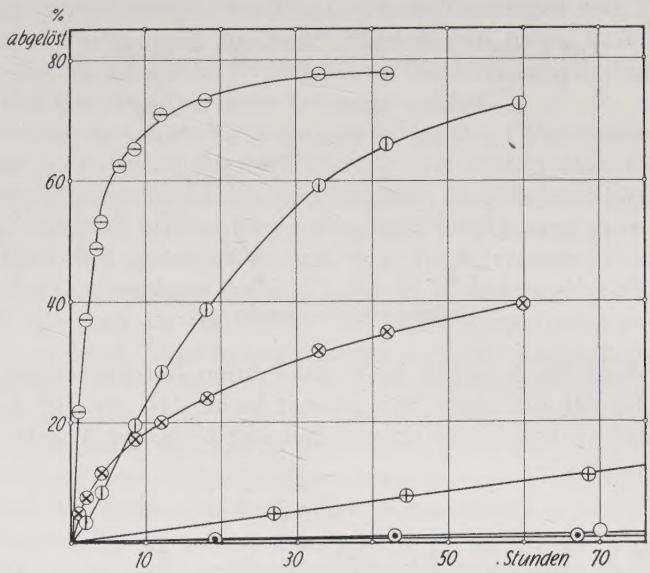


Fig. 2. *Hydrolysenkurven bei pH 5,2*
(Bezeichnungen vgl. Figur 3)

Neben diesen grundsätzlichen Komplikationen in der Ermittlung der wahren Hydrolysengeschwindigkeitskonstanten bestehen auch deshalb Schwierigkeiten, weil beim hydrolysierten Farbstoff in manchen Fällen und besonders bei langen Reaktionszeiten Folgereaktionen die kolorimetrische Messung verfälschen: Bei derartigen Bromaminsäure-Farbstoffen spielen vor allem reduktive Veränderungen in Gegenwart von Cellulose-Abbauprodukten eine Rolle.

Aus all diesen Gründen berechneten wir aus den experimentellen Daten keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten üblicher Art, sondern ermittelten die *Anfangs*geschwindigkeit aus den ersten Kolorimeterablesungen bzw. graphisch aus dem Kurvenverlauf; wir geben sie in Prozent hydrolysierten Farbstoffs (bezogen auf die auf der Cellulose fixierte Farbstoffmenge) pro Stunde (%/h) an.

Die auf diese Weise gewonnenen Geschwindigkeitszahlen wurden logarithmisch gegen den pH-Wert aufgetragen und die erhaltenen Messpunkte durch Geraden verbunden (Fig. 3). Bei allen Färbungen gehen die Hydrolysengeschwindigkeiten im

[16]) Vgl. z. B. A. A. Frost & R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, New York 1961, 2. Auflage, S. 166ff.

neutralen bis schwach sauren Gebiet durch ein Minimum; die Geschwindigkeiten (abgesehen von den Typen B und C) nehmen beidseits des Minimums linear mit der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration zu.

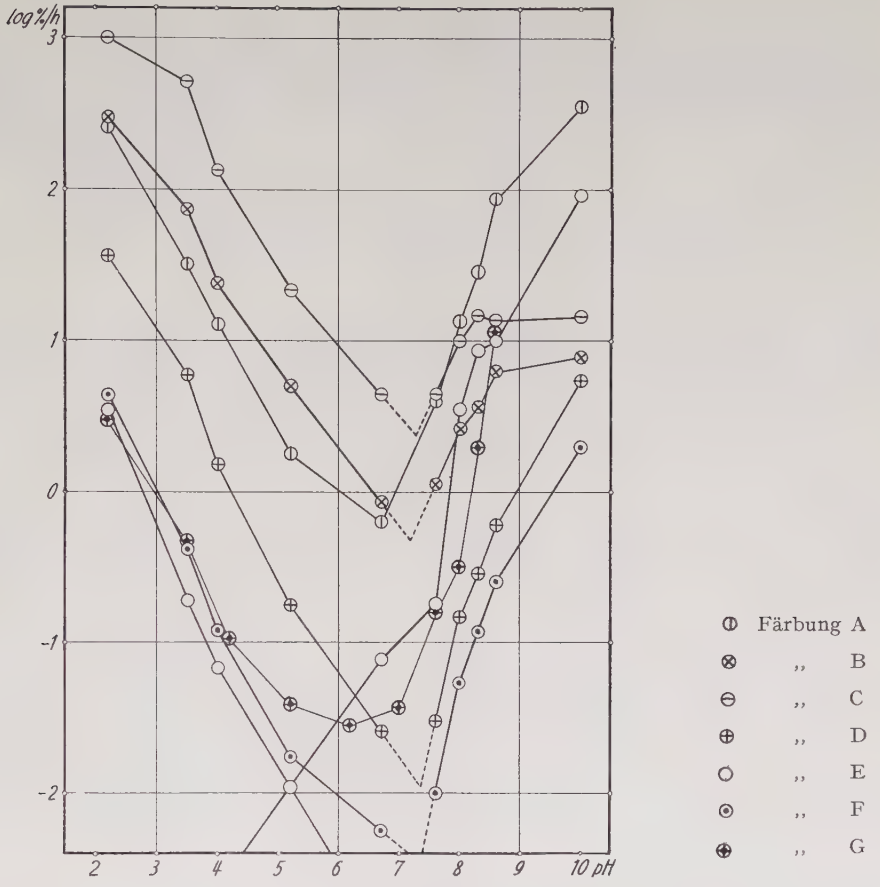
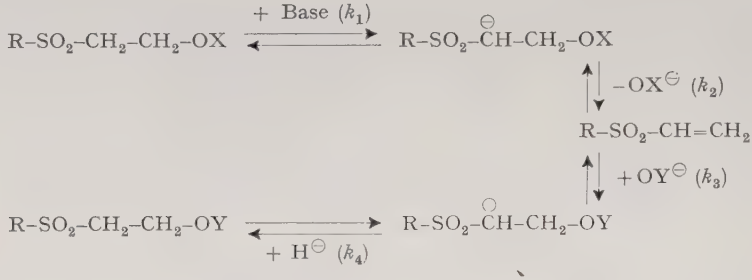


Fig. 3. *pH-Abhängigkeit der Hydrolyse von Reaktivfärbungen*

Wo die Lage des Kurvenminimums nicht genau festgestellt wurde, haben wir die Kurve punktiert ausgezogen. Wie an anderer Stelle[10]) erläutert wird, haben wir durch die Analyse der Endprodukte festgestellt, dass beim Typ E nur im alkalischen Bereich eine Hydrolyse der Faser-Farbstoff-Bindung stattfindet und unter sauren Bedingungen die gefärbte Cellulose, unter Beibehaltung der Bindung des Farbstoffs, zu Glucose und ihren Oligomeren abgebaut wird. Bei pH 5,2 liegen die Produkte beider Reaktionen in gleichem Masse vor. Deshalb wurde die effektiv gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 5,2 um den Faktor 2 niedriger eingezeichnet und die beiden Geraden über diesen Punkt hinaus verlängert. Die chromatographische Prüfung der Hydrolysate des Typs F deutet darauf, dass auch bei der sauren Hydrolyse der Färbung F ähnliche Verhältnisse vorliegen (10–50% des Hydrolysates sind wasserlösliche, gefärbte Celluloseabbauprodukte).

4. Reaktionsmechanismen. – Der Färbemechanismus der *Vinylsulfonfarbstoffe* wird in der Literatur als eine 1,2-Eliminierungsreaktion, der eine 1,2-Addition folgt, beschrieben[17]). Diese Reaktionsfolge kann allgemein folgendermassen beschrieben werden:



(2)

Beim Färbevorgang von Remazolfarbstoffen bedeutet X die Gruppe $-SO_3H$ und YOH die Cellulosefaser. Falls die Bildung der Vinylsulfon-Zwischenstufe in (2) die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ist eine allgemeine Basenkatalyse zu erwarten, da k_1 die Konstante einer langsamen Protonübertragung darstellt. Ist jedoch die Anlagerung des Celluloseanions (Konstante k_3) geschwindigkeitsbestimmend, so handelt es sich um eine Hydroxylionen-Katalyse: Die Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen-Konzentration wirkt sich nur deshalb auf die Kinetik der Reaktivfixierung aus, weil ein vorgelagertes Gleichgewicht (Cellulose $\rightleftarrows$ Cellulose-Anion) durch die Acidität verschoben wird. Die bisherigen Versuche über die Fixierungskinetik[4,5]) lassen noch keine Entscheidung dieser Frage zu.

Umgekehrt jedoch erkennt man aus dem Verlauf der Hydrolyse des Typs E oberhalb pH 5,2 (Fig. 2), dass die Kurve recht gut eine direkte Proportionalität zur Hydroxylionen-Konzentration erkennen lässt. Im Schema (2), angewandt auf die Hydrolyse der Remazolfärbung E (XOH = Cellulose und $YO^{\ominus} = OH^{\ominus}$) ist deshalb vermutlich die Anlagerung des Hydroxylions an das Vinylsulfon der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Systematische Untersuchungen zur Differenzierung zwischen allgemeiner Basen- und spezifischer Hydroxylionen-Katalyse könnten hier eine eindeutige Klärung ergeben.

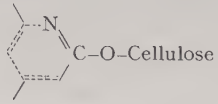
Dass die Hydrolyse der Färbung E tatsächlich über das Vinylsulfon als Zwischenstufe und nicht über eine einstufige S_N2-Substitution abläuft, ergibt sich aus der Beobachtung, dass ein ungefärbtes Stück Baumwolle reaktiv angefärbt wird, wenn man es während der alkalischen Hydrolyse (z. B. bei pH 9) einige Zeit in engen Kontakt mit der Färbung E bringt[10]).

Die ätherartige Verknüpfung zwischen dem Vinylsulfonfarbstoff und der Faser ist wesentlich säurestabiler als die Glucosidverknüpfung der Cellulose[18]). Deshalb führt die saure Hydrolyse des Typs E zu einem Abbau der Cellulose. Die Messpunkte für Typ E unterhalb pH 4,5 entsprechen deshalb nicht der Spaltungsgeschwindigkeit der Farbstoff-Faser-Bindung, sondern derjenigen des Celluloseabbaus. Diese Reaktion ist in bezug auf die Protonenkonzentration 1. Ordnung.

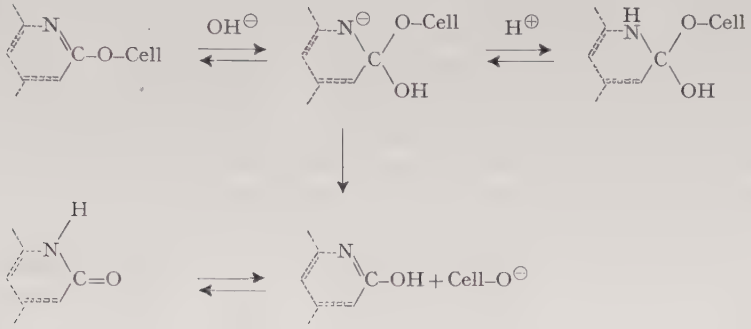
---

[17]) H. U. von der Eltz, Melliand Textilber. *40*, 69 (1959).
[18]) E. Bohnert, Melliand Textilber. *42*, 1156 (1961).

Alle Färbungen der Triazin- und Diazinfarbstoffe (Typen A–D und F) besitzen die gleiche charakteristische Atomgruppierung an der Verknüpfungsstelle zur Cellulose:



Diese Gruppe gleicht der Konstitution eines Carbonsäureesters. In Analogie zur Esterverseifung[19]) lässt sich hier der Mechanismus (3) für die alkalische Hydrolyse formulieren:



(3)

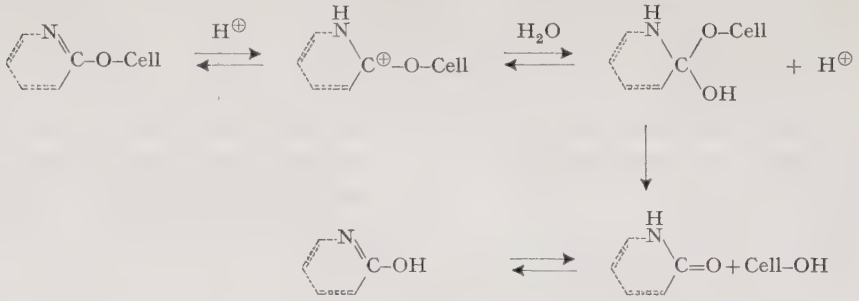
In der ersten Stufe wird durch den nucleophilen Angriff ein Produkt gebildet, das dem Monoester einer Orthosäure entspricht. Durch Anlagerung eines Protons an den *ortho*-ständigen Stickstoff wird dieses Zwischenprodukt möglicherweise stabilisiert. In einer zweiten Stufe zerfällt dann dieses Esteranion in das Hydrolysat und das Cellulose-Anion[20]). Die primär entstehende Hydroxyverbindung steht bei derartigen Heterocyclen von aromatischem Typ mit einer carbonamidartigen, tautomeren Verbindung im Gleichgewicht. Diesem Mechanismus entsprechend ist die Hydrolyse erster Ordnung in bezug auf die Hydroxylionen.

Die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution halogenierter aromatischer Heterocyclen nimmt, wie bereits beschrieben[21]), zu, wenn man vom Pyridin über die Diazine zum Cyanurchlorid geht oder wenn man Aminogruppen gegen Chlor austauscht. Der Kurvenverlauf der Hydrolyse der Färbungen A, D und F lässt erkennen, dass die gleichen Verhältnisse auch für den Rest –O-Cell als Abgangsgruppe gelten. Der Kurvenverlauf beim Typ C lässt den Schluss zu, dass von einem pH-Wert von ca. 8,5 an die Hydroxylgruppe bzw. Carbonamidgruppe der tautomeren Form in erheblichem Masse ionisiert ist. Dadurch wird der Cyanurring gegen einen weiteren nucleophilen Angriff stark desaktiviert. Die Konzentrationsabnahme der nicht dissoziierten Form vom Typ C bewirkt, dass trotz Zunahme der Hydroxylionen-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. ACKERMANN & DUSSY[12]) beschreiben den analogen Fall eines Trichlorpyrimidylfarbstoffs, dessen Fixierungsgeschwindigkeit durch Erhöhen des pH-Wertes nur solange gesteigert werden konnte, bis das Aminobrückenglied durch Abspaltung eines Protons zu einer Azeniatgruppe wurde. Grund-

[19]) Vgl. z. B. J. HINE, Physical Organic Chemistry, New York 1956, S. 167 ff.
[20]) H. ZOLLINGER, Chimia *15*, 186 (1961).
[21]) H. ZOLLINGER, Angew. Chemie *73*, 125 (1961).

sätzlich lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob nicht auch bei unserer Färbung vom Typ C die NH-Gruppe zwischen Phenyl- und Triazin-Ring statt der OH-Gruppe dissoziiert ist. Eine solche Dissoziation wäre aber beim Typ A wegen des stärker acidifizierenden Chlors (an Stelle von OH) in noch stärkerem Ausmasse zu erwarten. Wir schliessen deshalb für den untersuchten pH-Bereich eine Ionisierung des Brückengliedes aus. Der Kurvenverlauf beim Typ B ist, da seine Ablösung von der Faser über den Typus C verlaufen muss, naturgemäss ähnlich dem des Typs C, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf $^1/_2$ bis $^1/_4$ derjenigen des Typs C herabgesetzt.

Die sauren Hydrolysen der esterartigen Typen A–D und F gehorchen alle dem Gesetz der sauren Esterhydrolyse. Diese verläuft im Falle der Carbonsäureester über eine Protonierung des Carbonylsauerstoffs, eine Wasseranlagerung an den dadurch zum Carbenium-Ion gewordenen Kohlenstoff und einen Zerfall in Alkohol, Carbonsäure und Proton[19]; im Falle dieser Cyanur- bzw. Chlorbarbitursäureester übernimmt der *ortho*-ständige Stickstoff die Rolle des Carbonylsauerstoffs. Dem Mechanismus (4) entsprechend ergibt sich kinetisch eine lineare Abhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit von der Hydroxoniumionen-Konzentration.



Die von RATTEE[8]) vermutete allgemeine Säurekatalyse steht im Widerspruch zum Mechanismus (4). Aus diesem Grunde führten wir bei pH 4,0 zwei Hydrolysenversuche der Färbung D bei verschiedenen Pufferkonzentrationen, aber gleicher Ionenstärke durch[22]): Die Reaktionsgeschwindigkeit war von der Pufferkonzentration unabhängig, wodurch die allgemeine Säurekatalyse zumindestens für diese Färbung ausgeschlossen ist.

Da in der ersten Stufe von (4) der aromatische Charakter des heterocyclischen Ringes zerstört wird, ist es einleuchtend, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch alle Einflüsse, die den aromatischen Zustand schwächen, erhöht wird. Der Typ C ist bei der sauren Hydrolyse am wenigsten stabil, da dort durch das Keto-Imino-Tautomeriegleichgewicht der aromatische Charakter erniedrigt ist. Die Typen A und B haben dank ihrer Chlor- bzw. Alkoxygruppen eine etwa zehnmal kleinere Hydrolysengeschwindigkeit. Um einen weiteren Faktor 10 stabilisiert eine Arylaminogruppe den Typ D, während der Ersatz eines Heterostickstoffs durch Kohlenstoff (Typ F) eine nochmals um eine Zehnerpotenz erhöhte Stabilität ergibt. Die Hydrolysengeschwindigkeit des Typs F liegt in der Grössenordnung derjenigen der Cellulosefaser selbst.

---

[22]) Versuch I: 0,1 M $HCOOH + 0{,}1$ M $HCOO^{\ominus}$
Versuch II: 0,05 M $HCOOH + 0{,}05$ M $HCOO^{\ominus} + 0{,}05$ M $Cl^{\ominus}$

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Farbstoffe. – 1-Amino-4-(4'-aminoanilino)-anthrachinon-2,3'-disulfosäure: In eine Lösung von 77 g Natriumsalz der 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfosäure (Bromaminsäure) und 80 g Na_2CO_3 in 300 ml Wasser rührten wir bei 75–78° 50 g *p*-Phenylendiaminsulfosäure ein, während gleichzeitig ein kräftiger CO_2-Strom in die Reaktionslösung eingeleitet wurde. Durch Zugabe einer Lösung von 7 g $CuSO_4$ krist. und 8 g Natriumacetat in 120 ml Wasser leiteten wir die Reaktion ein und beendigten sie bei fortdauerndem Durchleiten von CO_2 innert 2 Std. Nach der Neutralisation mit Eis und konzentrierter Phosphorsäure[23]) wurde durch Aussalzen mit $NaNO_3$[23]) das rohe Produkt isoliert. Die Reinigung geschah durch Auflösen in heissem Wasser, Aufkochen mit Aktivkohle und neuerliches Aussalzen. Ausbeute: 69 g 95-proz. Farbstoff (Nitrit-Titer), d.h. 60% d.Th.

Farbstoff I[24]): Eine Lösung von 97 g des obigen Produktes und 10 g kalzinierter Soda in 1000 ml Wasser wurde bei −2 bis +1° zu einer Suspension von 37 g Cyanurchlorid in 50 ml Wasser und 200 g Eis tropfen gelassen[25]). Die Reaktion verlief spontan und wurde nach Beendigung des Zutropfens während 1 Std. bei gleicher Temperatur zu Ende geführt, wobei mit Sodalösung laufend neutral gestellt wurde. Vor dem Aussalzen wurden zur Pufferung 11,4 g wasserfreies Dinatriumphosphat und 7,2 g wasserfreies Monokaliumphosphat zugesetzt. Nach der Salzzugabe wurde durch Verrühren des Gemisches mit dem doppelten Volumen Aceton der amorphe Niederschlag in eine filtrierbare kristalline Form überführt. Zur gänzlichen Entfernung überschüssigen Cyanurchlorids wurde auf der Nutsche mit Aceton und dann mit Äther gewaschen. Das Produkt wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet und dann zur Stabilisierung mit 14,2 g Dinatriumphosphat und 25,8 g Monokaliumphosphat vermahlen[26]). Ausbeute: 162,3 g 76-proz. Farbstoff (Nitrit-Titer) (91%).

Farbstoff II: Äquimolare Mengen von Farbstoff I und Metanilsäure wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und bei 40° miteinander zur Reaktion gebracht, wobei durch Zugabe von Sodalösung das pH ständig zwischen 6,5 und 7 gehalten wurde[25, 27]). Nach 1 Std. war die Reaktion beendet; der relativ schwerlösliche Farbstoff wurde ausgesalzen, abfiltriert und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 39,0 g 96-proz. Farbstoff (kolorimetrisch bestimmt) (89%).

Tabelle 2. *Farbstoffgehalt der Färbungen* (in 10^{-7} Mol/g Faser)

Färbung	Bestimmungsmethode: saure Hydrolyse	alkalische Hydrolyse	Lösen in H_2SO_4	N-Analyse	verwendete Werte
A	98		106	102 107	106
B	82		102	88 95	102
C	79		83	81 83	83
D	64			82,5 102	85
E		185		225 236	230
F			165	148,5 160	160

[23]) Mit Rücksicht auf die Elementaranalysen der Farbstoffe (Cl- und S-Bestimmungen) wurde mit H_3PO_4 neutralisiert und mit $NaNO_3$ ausgesalzen.

[24]) DAS 1041912, Beisp. 1 und 2; DAS 1058177, Beisp. 1, ICI.

[25]) Vgl. DAS 1106334, Beisp. 1, SANDOZ.

[26]) DAS 1075244, Beisp. 1, ICI.

[27]) Vgl. DAS 1093932 und 1102935, CIBA.

Die *Farbstoffe III, IV und V* wurden uns in verdankenswerter Weise von den Farbwerken Hoechst, der Sandoz AG. bzw. den Farbenfabriken Bayer AG. zur Verfügung gestellt.

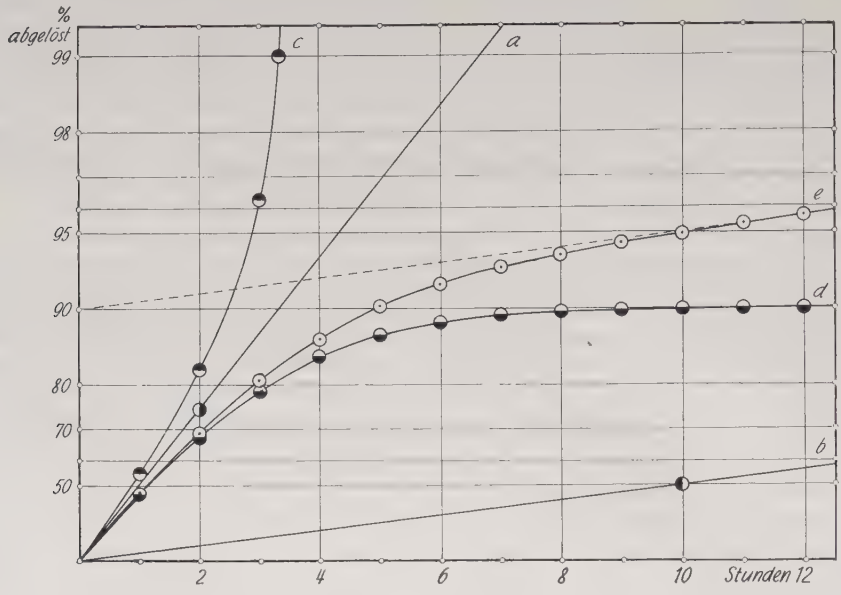


Fig. 4. *Auswirkung verschiedener Messfehler auf das Kurvenbild der Hydrolyse*

Tabelle 3. *Verwendete Puffersysteme*

Nr.	Zusammensetzung		pH 20°	pH 98°
1	0,2 Mol Oxalsäure	0,1 Mol NaOH	1,6	2,2
2	0,2 Mol Zitronensäure	0,1 Mol NaOH	3,0	3,5
3	0,2 Mol Ameisensäure	0,1 Mol NaOH	3,4	4,0
4	0,1 Mol Essigsäure	0,1 Mol Natriumacetat	4,6	5,2
5	0,04 Mol NaH_2PO_4	0,02 Mol Na_2HPO_4	6,1	6,7
6	0,01 Mol NaH_2PO_4	0,03 Mol Na_2HPO_4	7,0	7,6
7	0,4 Mol Borsäure	0,1 Mol NaOH	8,1	8,0
8	0,3 Mol Borsäure	0,1 Mol NaOH	8,5	8,3
9	0,2 Mol Borsäure	0,1 Mol NaOH	8,9	8,6
		oder 0,05 Mol Borax		
10	2/90 Mol Na_2HPO_4	1/90 Mol NaOH	10,4	10,0

2. Die Färbungen. Die Färbeverfahren wurden an anderem Orte beschrieben[10]). Der Farbstoffgehalt der Färbungen liess sich nicht durch saure oder alkalische Hydrolyse im Rahmen der kinetischen Versuche bestimmen. Hierbei wurde nämlich in keinem Falle der Endpunkt der Reaktion erreicht, und zudem wurde der Farbstoff geschädigt; man erhält so sicher zu kleine Werte.

Der Farbstoffgehalt liess sich bestimmen:

1. Durch Auflösen in konz. Schwefelsäure[28]). Proben von etwa 1,7 g wurden über $CaCl_2$ getrocknet, eingewogen und durch 2stündige Behandlung bei 0 bis maximal 20° in 25 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Diese Lösungen wurden anschliessend mit Wasser auf 1000 ml gestellt und kolorimetriert. Eichkurven wurden erhalten durch Messung von Verdünnungsreihen hydrolysierten

[28]) A. G. H. Michie & R. Thornton, J. Soc. Dyers Col. *69*, 629 (1953).

Tabelle 4. *Messwerte der Hydrolysenversuche*

pH	Färbungen A		B		C		D		E		F	
	t	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%
2,2	0,1 h	25,8	5,0 min	25,2	3,0 min	49,6	0,5 h	18,3	1,0 h	3,47	1,0 h	4,35
	0,2 h	51,2	11,5 min	40,0	7,0 min	69,7	1,0 h	30,2	2,5 h	6,56	2,0 h	7,9
	0,28 h	61,7	19,0 min	49,7	12 min	79,8	1,5 h	40,0	3,0 h	8,9	3,0 h	11,1
3,5	0,167 h	5,47	7,0 min	8,6	3,0 min	25,6	1,0 h	6,0	15,0 h	2,88	2,0 h	0,84
	0,38 h	14,6	17,0 min	14,3	7,25 min	40,4	1,5 h	9,4	21,75 h	3,92	4,0 h	1,42
	0,58 h	21,1	25,0 min	17,5	12 min	47,5	2,25 h	13,3	36,0 h	5,84	6,5 h	2,5
4,0	0,484 h	6,2	13,0 min	5,3	5,0 min	11,2	2,0 h	3,0	32,0 h	2,16	2,0 h	0,25
	0,965 h	15,8	0,5 h	10,0	14 min	27,9	4,5 h	6,75	70,0 h	2,82	19,0 h	1,33
	1,315 h	22,8	1,0 h	15,7	30,5 min	49,1	6,5 h	9,2	94,0 h	3,24	43,0 h	2,85
5,2	2,0 h	3,56	1,0 h	4,97	1,0 h	21,8	27 h	4,87	70,0 h	2,2	19,0 h	0,33
	4,0 h	8,4	2,0 h	7,65	2,0 h	36,9	44,5 h	7,88	94,0 h	2,7	43,0 h	0,615
	8,5 h	19,5	4,0 h	11,7	3,5 h	48,7	68,5 h	11,2	166 h	2,45	67,0 h	0,88
6,7	3,5 h	2,2	3,5 h	3,01	3,5 h	14,5	72 h	2,24	17,0 h	1,315	19,0 h	0,107
	7,0 h	4,26	7,0 h	5,5	7,0 h	24,9	96 h	2,45	41 h	2,46	43,0 h	0,215
	9,0 h	5,2	9,0 h	5,7	9,0 h	30,5	144 h	3,40	113 h	5,48	67,0 h	0,323
7,6	0,5 h	3,6	2,5 h	2,8	0,5 h	2,93	48 h	2,86	14,0 h	4,4	23,0 h	0,31
	2,5 h	7,44	4,0 h	4,08	2,5 h	11,4	120 h	3,49	31,0 h	5,28	46,0 h	0,45
	4,0 h	10,4	7,0 h	5,45	4,0 h	16,5	240 h	5,83	55,0 h	10,0	113 h	0,77
8,0	1,0 h	13,55	2,166 h	5,63	1,0 h	9,9	22,5 h	3,36	1,0 h	3,56	19,0 h	1,015
	2,16 h	18,5	4,0 h	10,05	2,166 h	17,5	62,0 h	7,25	1,5 h	4,63	43,0 h	2,05
	4,0 h	24,6	5.5 h	12,4	4,0 h	29,5	89,0 h	9,8	2,5 h	6,4	67,0 h	3,13
8,3	0,5 h	14,6	1,1 h	4,1	0,5 h	7,4	11,5 h	3,31	0,5 h	4,43	4,0 h	0,47
	1,1 h	17,8	2,1 h	6,6	1,1 h	12,3	29,0 h	6,8	1,0 h	6,5	19,0 h	1,65
	2,1 h	21,5	3,5 h	9,5	2,1 h	20,7	53,0 h	9,3	1,5 h	8,75	43,0 h	3,15
8,6	0,1 h	8,75	0,5 h	3,18	0,5 h	6,84	5,0 h	3,0	0,5 h	5,0	4,0 h	1,0
	0,3 h	13,85	1,5 h	5,65	1,5 h	15,75	8,0 h	4,12	1,0 h	8,95	17,0 h	3,1
	0,5 h	16,1	3,0 h	9,6	3,0 h	27,2	15,5 h	6,8	1,5 h	12,0	43,0 h	5,6
10,0	2,5 min	14,8	0,5 h	3,9	0,25 h	3,66	0,5 h	2,73	3,5 min	5,07	1,0 h	2,0
	7,5 min	18,4	1,0 h	6,63	0,5 h	5,8	1,0 h	3,75	10,25 min	11,1	2,0 h	2,7
	12,75 min	19,0	1,5 h	9,7	1,0 h	11,4	1,5 h	5,10	20 min	18,7	4,0 h	4,0

Farbstoffs, dem jeweils eine entsprechende Menge einer Lösung ungefärbter Baumwolle in H_2SO_4 zugesetzt wurde. Im Falle von Foulardfärbungen konnte diese Methode verbessert werden: Beim Färben der Färbung F wurde aus dem Farbstoffgehalt der Klotzlösung und dem Abquetscheffekt des Foulards der Farbstoffgehalt der getrockneten, aber unfixierten Färbung errechnet. Durch kolorimetrischen Vergleich der Schwefelsäurelösung einer Probe der unfixierten mit der einer Probe der fertiggestellten Färbung wurde der gesuchte Farbstoffgehalt ermittelt.

2. Mikroanalytisch: aus dem Stickstoffgehalt[29]) der Färbungen wurde ihr Farbstoffgehalt errechnet. Die Ergebnisse der Bestimmungsmethoden sind in der Tabelle 2 zusammengefasst, die zum Vergleich auch die durch Hydrolyse erhaltenen, sicher zu kleinen Werte enthält.

[29]) Vom mikroanalytischen Labor der CIBA bestimmt.

3. Fehlerbetrachtung. Reaktionen erster Ordnung ergeben beim Auftragen des Logarithmus des Umsetzungsgrades gegen die Zeit eine Gerade, wie z.B. a der Fig. 4 mit einer Halbwertszeit von 1 Std. und b mit einer solchen von 10 Std. Wird nun der Berechnung einer Reaktion mit der Halbwertszeit von 1 Std. ein um 10% zu hoher Wert des Farbstoffgehaltes zu Grunde gelegt, so ergibt sich die Kurve c bzw. bei einem um 10% zu niedrigen Wert die Kurve d. Wird im weiteren entsprechend den Angaben von GARDNER & PURVES[13]) angenommen, 10% des Farbstoffs hätten sich mit den sekundären Hydroxylgruppen der Cellulose zu einer Verbindung mit der Hydrolysen-Halbwertszeit von 10 Std. und 90% jedoch mit den primären Gruppen (Halbwertszeit = 1 Std.) verbunden, so ergibt sich die Kurve e. Diese Kurve demonstriert eindrücklich, dass bereits ein relativ geringer Anteil einer zehnmal stabilern Farbstoff-Faser-Bindung eine starke Abweichung vom Gesetz einer Reaktion 1. Ordnung zur Folge hat, dass die Anfangsgeschwindigkeit jedoch recht gut mit der theoretischen Kurve (a) ddr schnellern Hydrolyse übereinstimmt. Das gleiche gilt für Fehler, die sich aus der analytischen Ermittlung der Anfangskonzentration des fixierten Farbstoffes ergeben (Kurven c und d).

4. Puffergemische. Die Zusammensetzung der Puffergemische ist in der Tab. 3 zusammengestellt. Die pH-Werte wurden während der Hydrolysenversuche überwacht (Messungen bei ca. 20°), wobei festgestellt wurde, dass der pH-Wert stark alkalischer Pufferlösungen bei längerem Kochen in Gegenwart von Cellulose absinkt. Dies rührt von den Carbonsäuregruppen her, die sich aus den primären Alkoholgruppen der Cellulose beim alkalischen oxydativen Abbau bilden. Die angegebenen Zahlen entsprechen deshalb nicht den pH-Werten der reinen Puffer; es handelt sich stets um den Durchschnitt der pH-Messungen im Laufe der entsprechenden kinetischen Versuche. Einzelne Lösungen jedes Puffers wurden bei 20° und 98° gemessen und die Differenz der beiden Bestimmungen für die Ermittlung der Durchschnitts-pH-Werte bei 98° (letzte Kolonne) verwendet[30]). Für die in einer anderen Arbeit durchgeführten Hydrolysenversuche[1]) mit der Färbung G wurden zum Teil andere Puffer verwendet[31]); die entsprechenden Messwerte stehen deshalb nicht in der Tab. 4; sie sind jedoch in Figur 3 aufgenommen worden, um den Vergleich mit einem weitern Reaktivsystem, den Schwefelsäureestern von β-Hydroxyäthylsulfonamiden, grundsätzlich zu ermöglichen.

5. Kolorimetrische Messungen. Die Proben (jeweils etwa 50 ml der Reaktionslösung) wurden auf Zimmertemperatur abgekühlt, unverdünnt auf einem Lumetron-Kolorimeter (Modell 402-E) bei 595 mμ gemessen und sofort wieder in das Reaktionsgefäss zurückgegeben. Die Berechnung geschah anhand von Eichkurven, die für jede Pufferlösung mit den verschiedenen Hydrolysenprodukten aufgenommen wurden.

SUMMARY

(1) The rates of hydrolysis of cotton fabrics, dyed with different reactive dyes, have been determined in boiling aqueous buffer systems at constant ionic strength.

(2) All the dyes possessed the 1-amino-4-anilino-anthraquinone-2-sulphonic acid system as chromophoric grouping. Mono- and dichloro-s-triazinyl, trichloropyrimidyl, β-hydroxyethylsulphone sulphuric acid esters and β-hydroxyethylsulphonamide reactive groupings have been used.

(3) All reactions are catalyzed by hydroxonium and hydroxyl ions. The rate dependence on pH can be explained by the mechanisms which are previsible for the individual reactive groups.

---

[30]) Gemessen von den Herren TH. ABEND und P. RYS.

[31]) TH. ABEND, Diplomarbeit ETH Zürich 1962.

Curriculum vitae

Am 15. Dezember 1932 wurde ich, Reinhard Christoph Senn, in Basel als älteres von zwei Kindern des Chemikers Dr. Otto Senn von Zofingen (Aargau) und seiner Ehefrau Rosa, geb. Wagner, geboren. Ich besuchte von 1939 bis 1950 die Rudolf-Steiner-Schule in Basel, dann während eines halben Jahres das Athenäum Basel und schliesslich von 1950 bis 1952 das Realgymnasium in Basel, wo ich im Frühjahr 1952 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Sommersemester 1952 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich besuchte mit Unterbrüchen von insgesamt einundzwanzig Monaten Militärdienst die Vorlesungen, Übungen und Praktika der folgenden Professoren, Privatdozenten und Lektoren:

1. an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:
   P. Bearth, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, P. Huber, L. Jenny, W. Jenny (Universität Bern), W. Kuhn, E. Miescher, T. Reichstein, A. Speiser, Ch. Tamm, E. Wenk, R. Wizinger und H. Zollinger;
2. an der Philosophisch-Historischen Fakultät:
   S. Morenz, E. Otto (Universität Heidelberg) und U. Schweitzer.

Ich legte nach Beendigung des anorganisch-chemischen Praktikums das Vorexamen in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer ab. Anschliessend besuchte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein während drei Semestern das organisch-chemische Praktikum. Nach dessen Abschluss bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie bei den Professoren Dr. C. Grob und Dr. M. Brenner und das Vorexamen in Farbenchemie bei Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Ausser diesen Prüfungen bestand ich folgende Nebenfachexamina: Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. W. Kuhn; Mineralogie bei Herrn Prof. Dr. E. Wenk; Ägyptologie bei Frau Prof. Dr. U. Schweitzer, die bald darauf durch einen allzu frühen Tod ihren Schülern entrissen wurde.

Im Januar 1959 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Zollinger mit der vorliegenden Arbeit, deren praktischer Teil im Oktober 1961 abgeschlossen wurde.